

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月25日  
Date of Application:

Yuichiro MURAYAMA, et al. Q80229  
MAGNETIC RECORDING MEDIUM  
Mark Boland 202-293-7060  
March 25, 2004  
1 of 1

出願番号 特願2003-083434  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-083434]

出願人 富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2003年 8月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 828815F267

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 5/702

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 村山 裕一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 橋本 博司

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100101719

    【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 4 番 1 0 号 野口特許事務所

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 野口 恭弘

    【電話番号】 03-3519-7788

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 081571

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9909596

【プ<sub>レ</sub>ースの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体上に、放射線硬化性化合物を塗設した後放射線照射により硬化させた放射線硬化層、および、強磁性微粉末を結合剤に分散した磁性層をこの順に設けた磁気記録媒体において、上記放射線硬化性化合物はその分子中に水酸基および放射線硬化性官能基を持ち、かつ、原子間力顕微鏡（AFM）により測定される高さが  $10 \sim 20 \text{ nm}$  である磁性層表面微小突起が  $5 \sim 1,000 \text{ 個} / 100 (\mu\text{m})^2$  であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 非磁性支持体上に、放射線硬化性化合物を塗設した後放射線照射により硬化させた放射線硬化層、非磁性粉末を結合剤に分散した中間層および、強磁性微粉末を結合剤に分散した磁性層をこの順に設けた磁気記録媒体において、上記放射線硬化性化合物はその分子中に水酸基および放射線硬化性官能基を持ち、かつ、原子間力顕微鏡（AFM）により測定される高さが  $10 \sim 20 \text{ nm}$  である磁性層表面微小突起が  $5 \sim 1,000 \text{ 個} / 100 (\mu\text{m})^2$  であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 3】 放射線硬化性化合物が、分子中に  $1 \sim 3$  個の水酸基及び  $2 \sim 5$  個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する放射線硬化性化合物を含む請求項 1 または 2 に記載の磁気記録媒体。

【請求項 4】 放射線硬化性化合物が、分子中に  $1 \sim 3$  個の水酸基及び  $2 \sim 5$  個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する放射線硬化性化合物並びに環状構造及びエーテル基を有し、分子中に 2 個以上の放射線硬化官能基をもつ放射線硬化性化合物を含む請求項 3 に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非磁性支持体上に少なくとも一層の磁性層を設けた磁気記録媒体に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

磁気記録媒体は、録音用テープ、ビデオテープあるいはフレキシブルディスクなどとして広く用いられている。磁気記録媒体は、強磁性粉末が結合剤（バインダ）中に分散された磁性層を非磁性支持体上に積層している。磁気記録媒体は、電磁変換特性、走行耐久性および走行性能などの諸特性において高いレベルにあることが必要とされる。すなわち、音楽録音再生用のオーディオテープにおいては、より高度の原音再生能力が要求されている。また、ビデオテープについては、原画再生能力が優れているなど電磁変換特性が優れていることが要求されている。このような優れた電磁変換特性を有すると同時に、磁気記録媒体は良好な走行耐久性を持つことが要求されている。

## 【0003】

しかし、強磁性微粉末を結合剤中に分散させた塗布液を支持体に塗布して得られる磁性層は強磁性微粉末の充填度が高く破断伸びが小さく脆いため下塗り層を設けずに形成された磁性層は機械的な力を加えることにより簡単に破壊され支持体から剥離することがある。そこで、支持体上に下塗り層を設けて、磁性層を支持体上に強く接着させることが行われている。

## 【0004】

例えば、電子線などの放射線により硬化する官能基をもつ化合物、即ち放射線硬化性化合物を用いて下塗り層を形成することが知られている。

例えば、放射線硬化性化合物として2官能の脂肪族系化合物を用いて下塗り層を形成した磁気記録媒体が提案されている（特許文献1参照）。これらの脂肪族系化合物は硬化後の塗膜のガラス転移温度が高いもので40℃程度であり、下塗り層を塗布した後の塗布工程で粘着故障を起こすことがあるという問題があった。また、このような平滑な磁性層を有すると磁性層表面とヘッドとの接触面が増えるために繰り返し摺動でヘッド汚れが発生しやすくなる。

## 【0005】

## 【特許文献1】

特公平5-57647号公報

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、走行耐久性、塗膜平滑性、電磁変換特性および長期保存性に優れた磁気記録媒体を提供することである。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、以下の(1)～(4)によって解決された。

(1) 非磁性支持体上に、放射線硬化性化合物を塗設した後放射線照射により硬化させた放射線硬化層、および、強磁性微粉末を結合剤に分散した磁性層をこの順に設けた磁気記録媒体において、上記放射線硬化性化合物はその分子中に水酸基および放射線硬化性官能基を持ち、かつ、原子間力顕微鏡(AFM)により測定される高さが10～20nmである磁性層表面微小突起が5～1,000個/100( $\mu\text{m}$ )<sup>2</sup>であることを特徴とする磁気記録媒体。

(2) 非磁性支持体上に、放射線硬化性化合物を塗設した後放射線照射により硬化させた放射線硬化層、非磁性粉末を結合剤に分散した中間層および、強磁性微粉末を結合剤に分散した磁性層をこの順に設けた磁気記録媒体において、上記放射線硬化性化合物はその分子中に水酸基および放射線硬化性官能基を持ち、かつ、原子間力顕微鏡(AFM)により測定される高さが10～20nmである磁性層表面微小突起が5～1,000個/100( $\mu\text{m}$ )<sup>2</sup>であることを特徴とする磁気記録媒体。

(3) 放射線硬化性化合物が、分子中に1～3個の水酸基及び2～5個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する放射線硬化性化合物を含む(1)または(2)に記載磁気記録媒体。

(4) 放射線硬化性化合物が、分子中に1～3個の水酸基及び2～5個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する放射線硬化性化合物並びに環状構造及びエーテル基を有し、分子中に2個以上の放射線硬化官能基をもつ放射線硬化性化合物を含む(3)に記載の磁気記録媒体。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に放射線硬化性化合物として水酸基

及び放射線硬化性官能基を有するものを塗設した後放射線照射により硬化させた放射線硬化層、中間層および磁性層を設けることで、磁気記録媒体用として一般的に知られているポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド等の支持体表面の突起を埋めることができる。特に電磁変換特性への影響が大きいとされる支持体の突起に由来する中間層および、磁性層の微小な突起を減少させることができ、極めて平滑な磁気記録媒体を得ることができるので優れた電磁変換特性が得られる。これは放射線硬化性化合物の粘度が比較的低粘度であるので塗設したときのレベリング性に優れるために支持体表面の突起を埋める効果が大いいためと考えられる。

#### 【0009】

一方、このような放射線硬化層を形成する化合物として極性の高い水酸基を有するものを用いているので中間層や磁性層との密着性がよくなり、繰り返し走行による塗膜の脱落を抑制できる。

また放射線硬化層を形成する化合物はアクリロイル基やメタクリロイル基を有することで、放射線硬化層が架橋構造を形成できるために、塗布工程でのパスロール等への張り付き故障などが低減できるとともに長期保存時に未硬化成分が塗膜表面に析出するなどの故障も起こりにくい。特に分子中に2個以上のアクリロイル基やメタクリロイル基を有すると高い架橋密度が得られるので効果が大い。

さらに環状構造及びエーテル基を有し、分子中に2個以上の放射線硬化官能基を有する化合物を併用することで高い平滑性と耐久性を得ることができる。この作用は硬化時の塗膜収縮による平滑性低下及び支持体との密着力低下が抑制できたためと考えられる。

#### 【0010】

##### 1. 放射線硬化層

##### <放射線硬化性化合物>

本発明の放射線硬化層に使用する放射線硬化性化合物は、分子中に水酸基および放射線硬化性官能基を有する化合物を含むことが必須である。

水酸基は分子中に1～3個含まれることが好ましい。4個以上になると溶剤へ

の溶解性が低下したり、塗布はじきが発生することがある。

また、放射線硬化性化合物は分子中に 2～5 個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有することが好ましい。アクリロイル基またはメタクリロイル基が分子中に 1 個以下であると、放射線硬化層の塗膜が粘着しやすくなり、6 個以上であると、効果収縮が大きくなり十分な平滑性が得られない。

#### 【0011】

水酸基及び放射線硬化官能基を有する化合物としては、多官能グリコールにアクリル酸、メタクリル酸を反応させて得られるものを用いることができる。

具体的には、以下のものを挙げることができる。

グリセリンのジアクリレート、グリセリンのジメタクリレート、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルジアクリレート、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルジメタクリレート、グリセリンのジグリシジルエーテルジアクリレート、グリセリンのジグリシジルエーテルジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート。

#### 【0012】

ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパンジアクリレート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンジメタクリレート、ジトリメチロールプロパントリメタクリレートなど。

なかでも好ましいものはペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、グリセリンのジグリシジルエーテルジアクリレートである。

#### 【0013】



また、本発明の放射線硬化性化合物は、環状構造及びエーテル基を有し、分子中に2個以上の放射線硬化官能基をもつ放射線硬化性化合物を併用することが好ましい。

環状構造及びエーテル基を有し、分子中に2個以上の放射線硬化官能基をもつ化合物としては、環状エーテル骨格をもつ2官能以上のグリコールや環状構造をもつ化合物にエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた2官能以上のグリコールにアクリル酸、メタクリル酸を反応させて得られるものを用いることができる。

#### 【0014】

環状エーテル骨格をもつ2官能以上のグリコールにアクリル酸、メタクリル酸を反応させて得られる化合物の具体例としては、テトラヒドロフランジメタノールジアクリレート、テトラヒドロピランジメタノールジアクリレート、1,3-ジオキソラン-2-エタノール-5-エチル-5-ヒドロキシメチル- $\beta$ ,  $\beta$ -ジメチルジアクリレート、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)-ウンデカンジアクリレート、5-エチル-2-(2-ヒドロキシ-1,1'-ジメチルエチル)-5-(ヒドロキシメチル)-1,3-ジオキサンジアクリレート、テトラヒドロフランジメタノールジメタクリレート、テトラヒドロピランジメタノールジメタクリレート、1,3-ジオキソラン-2-エタノール-5-エチル-5-ヒドロキシメチル- $\beta$ ,  $\beta$ -ジメチルジメタクリレート、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)-ウンデカンジメタクリレート、5-エチル-2-(2-ヒドロキシ-1,1'-ジメチルエチル)-5-(ヒドロキシメチル)-1,3-ジオキサンジメタクリレート等がある。

#### 【0015】

これらの中でも、5-エチル-2-(2-ヒドロキシ-1,1'-ジメチルエチル)-5-(ヒドロキシメチル)-1,3-ジオキサンジアクリレート、テトラヒドロフランジメタノールジアクリレート、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5

) ウンデカンジアクリレートが好ましい。

【0016】

環状構造をもつ化合物にエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた2官能以上のグリコールにアクリル酸、メタクリル酸を反応させて得られる化合物の具体例としては、次のものが挙げられる。

シクロヘキサンジメタノールエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、水素化ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ヒドロキシビフェニルエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ビスフェノールSエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、水素化ビスフェノールSエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ビスフェノールFエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、水素化ビスフェノールFエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ビスフェノールPエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、水素化ビスフェノールPエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジフェニルビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジフェニルビスフェノールSエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジフェニルビスフェノールFエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、5, 5' (1-メチルエチリデン) ビス- (1, 1' ビシクロヘキシル) 2-オールエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、4, 4' - (1-メチルエチリデン) ビス- 2-メチルシクロヘキサノールエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、5, 5' - (1, 1' -シクロヘキシリデン) ビス- (1, 1' -ビシクロヘキシル) - 2-オールエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、5, 5' - (1, 1' -シクロヘキルメチレン) ビス- (1, 1' -ビシクロヘキシル) 2-オールエチレンオキサイド付加物ジアクリレート。

【0017】

シクロヘキサンジメタノールプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート、水素化ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート、ヒドロキシビフェニルプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート、ビスフェノールSプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート、水素化ビスフェノールSプロピレンオキサイド付加物

ジアクリレート、ビスフェノールFプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート、水素化ビスフェノールFプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート、ビスフェノールPプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート、水素化ビスフェノールPプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジフェニルビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジフェニルビスフェノールSプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート、ジフェニルビスフェノールFプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート、5, 5' - (1-メチルエチリデン) ビス - (1, 1' - ビシクロヘキシル) - 2-オールプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート、4, 4' - (1-メチルエチリデン) ビス - 2-メチルシクロヘキサノールプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート、5, 5' - (1, 1' - シクロヘキシリデン) ビス - (1, 1' - ビシクロヘキシル) - 2-オールプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート、5, 5' - (1, 1' - シクロヘキルメチレン) ビス - (1, 1' - ビシクロヘキシル) - 2-オールプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート。

【0018】

シクロヘキサンジメタノールエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、水素化ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ヒドロキシビフェニルエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ビスフェノールSエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、水素化ビスフェノールSエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ビスフェノールFエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、水素化ビスフェノールFエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ビスフェノールPエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、水素化ビスフェノールPエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ジフェニルビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ジフェニルビスフェノールSエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ジフェニルビスフェノールFエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、5, 5' - (1-メチルエチリデン) ビス - (1, 1' - ビシクロヘキシル) - 2-オールエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、4, 4' - (1-メチルエチリデン) ビス - 2-メチルシクロヘ

キサノールエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、5, 5' - (1, 1' - シクロヘキシリデン) ビス - (1, 1' - ビシクロヘキシル) - 2 - オールエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、5, 5' - (1, 1' - シクロヘキルメチレン) ビス - (1, 1' - ビシクロヘキシル) - 2 - オールエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート。

#### 【0019】

シクロヘキサンジメタノールプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、水素化ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ヒドロキシビフェニルプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ビスフェノールSプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、水素化ビスフェノールSプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ビスフェノールFプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、水素化ビスフェノールFプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ビスフェノールPプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、水素化ビスフェノールPプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ジフェニルビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ジフェニルビスフェノールSプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ジフェニルビスフェノールFプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、5, 5' - (1-メチルエチリデン) ビス - (1, 1' - ビシクロヘキシル) - 2 - オールプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、4, 4' - (1-メチルエチリデン) ビス - 2-メチルシクロヘキサノールプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、5, 5' - (1, 1' - シクロヘキシリデン) ビス - (1, 1' - ビシクロヘキシル) - 2 - オールプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、5, 5' - (1, 1' - シクロヘキルメチレン) ビス - (1, 1' - ビシクロヘキシル) 2 オールプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート。

#### 【0020】

これらの化合物の中で、シクロヘキサンジメタノールエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、水素化ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジアクリレートが好ましい

## 【0021】

また、併用する環状構造及びエーテル基を有し、分子中に2個以上の放射線硬化官能基をもつ化合物の放射線硬化官能基はアクリレートが好ましい。アクリレートは2～3官能が好ましい。1官能以下であると塗膜が粘着しやすい。4官能以上は硬化収縮が大きく、十分な平滑性が得られない。

## 【0022】

併用する環状構造及びエーテル基を有し、分子中に2個以上の放射線硬化官能基をもつ化合物の添加量は、水酸基及び放射線硬化官能基を有する放射線硬化性化合物100重量%に対して10～80重量%が好ましい。80重量%より多くなると密着性が不十分となり、10重量%より少ないと平滑性が不十分となる。

## 【0023】

放射線硬化性化合物の25℃における粘度は20,000mPa・sec以下が好ましく、3,000mPa・sec以下が更に好ましい。粘度が20,000mPa・secよりも高いと十分な平滑性が得られない。

## 【0024】

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に放射線硬化性化合物を塗設したあと、放射線照射により硬化させることで放射線硬化層を形成する。

本発明において放射線として電子線や紫外線を用いることができる。紫外線を使用する場合には前記の化合物に光重合開始剤を添加することが必要となる。電子線硬化の場合は重合開始剤が不要であり、透過深さも深いので好ましい。

## 【0025】

電子線加速器としてはスキヤニング方式、ダブルスキヤニング方式あるいはカーテンビーム方式が採用できるが、好ましいのは比較的安価で大出力が得られるカーテンビーム方式である。電子線特性としては、加速電圧が30～1,000kV、好ましくは50～300kVであり、吸収線量として0.5～20Mrad、好ましくは2～10Mradである。加速電圧が30kV以下の場合はエネルギーの透過量が不足し、300kVを超えると重合に使われるエネルギーの効率が低下し経済的でない。

電子線を照射する雰囲気は窒素パージにより酸素濃度を 200 ppm 以下にすることが好ましい。酸素濃度が高いと表面近傍の架橋、硬化反応が阻害される。

#### 【0026】

紫外線光源としては、水銀灯が用いられる。水銀灯は 20～240 W/cm のランプを用い、速度 0.3～20 m/分で使用される。基体と水銀灯との距離は一般に 1～30 cm であることが好ましい。

#### 【0027】

紫外線硬化に用いる光重合開始剤として光ラジカル重合開始剤が用いられる。詳細は例えば「新高分子実験学第2巻 第6章 光・放射線重合」（共立出版 1995 発行、高分子学会編）記載されているものを使用できる。

具体例としては、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルメチルケタール、ベンジルエチルケタール、ベンゾインイソブチルケトン、ヒドロキシジメチルフエニルケトン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジエトキシアセトフェノンなどがある。芳香族ケトンの混合比率は、放射線硬化化合物 100 重量部に対し 0.5～20 重量部、好ましくは 2～15 重量部、さらに好ましくは 3～10 重量部である。

放射線硬化装置、条件などについては「UV・EB 硬化技術」（（株）総合技術センター発行）や「低エネルギー電子線照射の応用技術」（2000、（株）シーエムシー発行）などに記載されている公知のものを用いることができる。

#### 【0028】

放射線硬化層の厚みは 0.1～1.0  $\mu\text{m}$  が好ましい。厚みが 0.1  $\mu\text{m}$  未満では十分な平滑性が得られない。また、1  $\mu\text{m}$  を超えると支持体との密着性が低下する。

放射線硬化層のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は 80～150  $^{\circ}\text{C}$  が好ましく、100～130  $^{\circ}\text{C}$  が更に好ましい。 $T_g$  が 80  $^{\circ}\text{C}$  未満であると、塗布工程で粘着故障を起こすことがあり、150  $^{\circ}\text{C}$  を超えると塗膜がもろくなることがある。

放射線硬化層の弾性率は 2～4 GPa が好ましい。2 GPa 未満では塗膜が粘着故障を起こしやすい。4 GPa を超えると塗膜が脆くなりやすい。

【0.0.29】

## 2. 磁性層

## ＜強磁性微粉末＞

本発明における磁性層に含まれる強磁性微粉末は、強磁性金属粉末および強磁性六方晶フェライト粉末のいずれも用いることができる。

## (強磁性金属粉末)

本発明における磁性層に用いられる強磁性金属粉末は、Feを主成分とするもの（合金も含む）であれば特に限定されないが、 $\alpha$ -Feを主成分とする強磁性合金粉末であることが好ましい。この強磁性金属粉末は、所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、Bなどの原子を含んでもかまわない。前記 $\alpha$ -Fe以外にAl、Si、Ca、Y、Ba、La、Nd、Co、Ni、Bの群から選ばれる少なくとも1つを含むものが好ましく、特に、Co、Al、Yが含まれるのが好ましい。さらに具体的には、CoがFeに対して10～40原子%、Alが2～20原子%、Yが1～15原子%含まれるのが好ましい。

これらの強磁性微粉末には、後述する分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。また、強磁性金属粉末が少量の水、水酸化物または酸化物を含むものであってもよい。

## 【0030】

強磁性微粉末の含水率は0.01～2%とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性微粉末の含水率は最適化するのが好ましい。

結晶子サイズは、8～20nm、好ましくは10～18nmであり、特に好ましくは12～16nmである。結晶子サイズは、X線回折装置（理学電機製RINT2000）を使用し線源CuK $\alpha$ 1、管電圧50kV、管電流300mAの条件で回折ピークの半値幅からScherrer法により求めた平均値を用いる。

強磁性金属粉末の長軸長は、10～100nmであり、好ましくは30～90

nmであり、特に好ましくは40～80nmである。本発明の磁気記録媒体を磁気抵抗ヘッド（MRヘッド）で再生する場合には、強磁性金属粉末の長軸長は60nm以下が好ましい。長軸長は、透過型電子顕微鏡写真を撮影し、その写真から強磁性微粉末の短軸長と長軸長とを直接読みとる方法と画像解析装置カールツァイス社製IBASSIで透過型電子顕微鏡写真トレースして読みとる方法を併用して求められる。

#### 【0031】

本発明における磁性層に使用される強磁性微粉末のBET法による比表面積（ $S_{BET}$ ）は $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満が好ましく、 $38\sim48\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。これにより、良好な表面性と低いノイズの両立が可能となる。強磁性金属粉末のpHは、用いる結合剤との組み合わせにより最適化することが好ましい。その範囲はpH4～12であるが、好ましくはpH7～10の範囲である。強磁性微粉末は必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性微粉末に対し0.1～10%であり、表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が $100\text{ mg}/\text{m}^2$ 以下になり好ましい。

上記強磁性金属粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合があるが、200ppm以下であれば特に特性に影響を与えることは少ない。また、本発明における磁性層で用いられる強磁性金属粉末は、空孔が少ない方が好ましく、その値は20容量%以下、さらに好ましくは5容量%以下である。また形状については、先に示した粒子サイズについての特性を満足すれば、針状、粒状、米粒状、あるいは板状いずれであっても構わないが、特に針状の強磁性微粉末を使用することが好ましい。針状強磁性金属粉末の場合、針状比は4～12であることが好ましく、さらには5～12であることが好ましい。

#### 【0032】

強磁性金属粉末の抗磁力 $H_c$ は、 $159\sim239\text{ kA}/\text{m}$ （ $2000\sim3000\text{ Oe}$ ）であることが好ましく、 $167\sim231\text{ kA}/\text{m}$ （ $2100\sim2900\text{ Oe}$ ）であることがさらに好ましい。飽和磁束密度は $150\sim300\text{ T}\cdot\text{m}$ （ $1500\sim3000\text{ G}$ ）であることが好ましく、 $160\sim290\text{ T}\cdot\text{m}$ （1



600 ~ 2,900 G) であることがさらに好ましい。飽和磁化  $\sigma_s$  は  $140 \sim 170 \cdot \text{A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$  ( $\text{emu} / \text{g}$ ) であることが好ましく、 $145 \sim 160 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$  ( $\text{emu} / \text{g}$ ) であることがさらに好ましい。

磁性体自体の SFD (switching field distribution) は小さい方が好ましく、0.8 以下であることが好ましい。SFD が 0.8 以下であると、電磁変換特性が良好で、出力が高く、また磁化反転がシャープでピークシフトが小さくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。Hc 分布を小さくするためには、強磁性金属粉末においてはゲータイトの粒度分布を良くする、単分散  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を使用する、粒子間の焼結を防止する等の方法がある。

#### 【0033】

強磁性金属粉末は、公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。焼結防止処理を行った含水酸化鉄、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元して Fe または Fe-Co 粒子などを得る方法、複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）と水素などの還元性気体で還元する方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性金属粉末は公知の徐酸化処理する。含水酸化鉄、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元し、酸素含有ガスと不活性ガスの分圧、温度、時間を制御して表面に酸化皮膜を形成する方法が、減磁量が少なく好ましい。

#### 【0034】

(強磁性六方晶フェライト粉末)

本発明の磁性層に含まれる強磁性六方晶フェライト強磁性微粉末には、例えば、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、Co 置換体等がある。より具体的には、マグネトプランバイト型のバリウムフェライトおよびストロンチウムフェライト、スピネルで粒子表面を被覆したマグネトプランバイト型フェライト、さらに一部にスピネル相を含有したマグネトプランバイト型のバリウムフェライトおよびストロンチウム

フェライト等が挙げられる。その他、所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、Ge、Nbなどの原子を含んでもかまわない。一般には、Co-Zn、Co-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn-Co、Sb-Zn-Co、Nb-Zn等の元素を添加した物を使用できる。また原料・製法によっては特有の不純物を含有するものもある。

#### 【0035】

強磁性六方晶フェライト強磁性微粉末の平均板径は、5～40 nmの範囲であり、20～35 nmであることが好ましく、20～30 nmであることがさらに好ましい。トラック密度を上げるため、磁気抵抗ヘッド（MRヘッド）で再生する場合には低ノイズにする必要があり、板径は40 nm以下であることが好ましい。また、平均板径が5 nm以下であれば、熱揺らぎの影響を受けずに安定した磁化が望める。

#### 【0036】

強磁性六方晶フェライト強磁性微粉末の板状比（板径／板厚）は、1～15であることが好ましく、1～7であることがさらに好ましい。板状比が小さいと磁性層中の充填性は高くなり好ましいが、小さすぎると十分な配向性が得られないため、1以上であることが好ましい。また板状比が15以下であれば、粒子間のスタッキングによりノイズを抑えることができる。この粒子サイズ範囲のBET法による比表面積は10～200 m<sup>2</sup>/gを示す。比表面積は概ね粒子板径と板厚からの算術計算値と符合する。粒子板径・板厚の分布は通常狭いほど好ましい。数値化は困難であるが粒子TEM写真より500粒子を無作為に測定する事で比較できる。分布は正規分布ではない場合が多いが、計算して平均サイズに対する標準偏差で表すと $\sigma$ ／平均サイズ＝0.1～2.0である。粒子サイズ分布をシャープにするには粒子生成反応系をできるだけ均一にすると共に、生成した粒子に分布改良処理を施すことも行われている。例えば、酸溶液中で超微細粒子を選別的に溶解する方法等も知られている。

## 【0037】

強磁性六方晶フェライト粒子の抗磁力 ( $H_c$ ) は、 $39.8 \sim 398 \text{ kA/m}$  ( $500 \sim 5000 \text{ Oe}$ ) 程度まで作成できる。抗磁力 ( $H_c$ ) は、高い方が高密度記録に有利であるが、記録ヘッドの能力で制限される。本発明では抗磁力 ( $H_c$ ) は、 $159.2 \sim 238.8 \text{ kA/m}$  ( $2000 \sim 3000 \text{ Oe}$ ) 程度であるが、好ましくは  $175.1 \text{ kA/m}$  ( $2200 \text{ Oe}$ )  $\sim 222.9 \text{ kA/m}$  ( $2800 \text{ Oe}$ ) である。ヘッドの飽和磁化が  $1.4$  テスラーを越える場合は、 $159.2 \text{ kA/m}$  ( $2000 \text{ Oe}$ ) 以上にすることが好ましい。抗磁力 ( $H_c$ ) は、粒子サイズ (板径・板厚)、含有元素の種類と量、元素の置換サイト、粒子生成反応条件等により制御できる。飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) は、 $40 \sim 80 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$  ( $40 \sim 80 \text{ emu/g}$ ) である。飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) は高い方が好ましいが、微粒子になるほど小さくなる傾向がある。飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) 改良のためマグネトプランバイトフェライトにスピネルフェライトを複合すること、含有元素の種類と添加量を選択する等の公知の方法を用いることができる。また本発明における磁性層ではW型六方晶フェライトを用いることも可能である。

## 【0038】

強磁性六方晶フェライト粉末を分散する際に磁性体粒子表面を分散媒、ポリマーに合った物質で処理することも行われている。表面処理材は無機化合物、有機化合物が使用される。主な化合物としてはSi、Al、P、等の化合物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤が代表例である。量は磁性体に対して  $0.1 \sim 10\%$  である。磁性体のpHも分散に重要である。通常  $4 \sim 12$  程度で分散媒、ポリマーにより最適値があるが、媒体の化学的安定性、保存性から  $6 \sim 11$  程度が選択される。磁性体に含まれる水分も分散に影響する。分散媒、ポリマーにより最適値があるが通常  $0.01 \sim 2.0\%$  が選ばれる。

## 【0039】

強磁性六方晶フェライト粉末の製法としては、(1) 酸化バリウム・酸化鉄・鉄を置換する金属酸化物とガラス形成物質として酸化ホウ素等を所望のフェライト組成になるように混合した後熔融し、急冷して非晶質体とし、次いで再加熱処理した後、洗浄・粉砕してバリウムフェライト結晶粉末を得るガラス結晶化法、

(2.) バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後100℃以上で液相加熱した後洗浄・乾燥・粉碎してバリウムフェライト結晶粉末を得る水熱反応法、(3) バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後乾燥し1100℃以下で処理し、粉碎してバリウムフェライト結晶粉末を得る共沈法等を挙げられるが、本発明の強磁性六方晶フェライト粉末の製法は特に限定されず、いずれの製法を用いてもよい。強磁性六方晶フェライト強磁性微粉末は、必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの酸化物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性微粉末に対し0.1～10%であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が100mg/m<sup>2</sup>以下になり好ましい。強磁性微粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的にない方が好ましいが、200ppm以下であれば特に特性に影響を与えることは少ない。

#### 【0040】

##### <結合剤>

本発明の磁性層で用いられる結合剤としては、従来公知のポリウレタン樹脂および塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル等を構成単位として含む重合体または共重合体等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、エポキシポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物を挙げることができる。

#### 【0041】

中でもポリウレタン樹脂が好ましく、更には水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAのポリプロピレンオキサイド付加物等の環状構造およびアルキレンオキサイド鎖を有する分子量500～5,000のポリオールと鎖延長剤と

して環状構造を有する分子量 200～500 のポリオールと有機ジイソシアネートを反応させ、かつ親水性極性基を有するポリウレタン樹脂もしくはコハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族二塩基酸と 2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール等のアルキル分岐側鎖を有する環状構造を持たない脂肪族ジオールからなるポリエステルポリオールと鎖延長剤として、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール等の炭素数が 3 以上の分岐アルキル側鎖をもつ脂肪族ジオールと有機ジイソシアネート化合物を反応させかつ親水性極性基を有するポリウレタン樹脂もしくはダイマージオール等の環状構造および長鎖アルキル鎖を有するポリオール化合物と有機ジイソシアネートを反応させかつ親水性極性基を有するポリウレタン樹脂が好ましい。

#### 【0042】

本発明で使用する極性基含有ポリウレタン系樹脂の平均分子量は、5,000～100,000 であることが好ましく、10,000～50,000 であることがさらに好ましい。平均分子量が 5,000 以上であれば、得られる磁性塗膜が脆くなるなど物理的強度が低下するという欠点もなく、磁気記録媒体の耐久性を維持できる。また平均分子量が 100,000 以下であれば、溶剤への溶解性と分散性を維持できる。また、平均分子量が上記範囲内であれば、適度の塗料粘度が得られ、作業性がよく、取扱いも容易である。

#### 【0043】

上記ポリウレタン系樹脂に含まれる極性基としては、例えば、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-P=O(OM)_2$ 、 $-O-P=O(OM)_2$ （以上につき、 $M$ は水素原子またはアルカリ金属塩基）、 $-OH$ 、 $-NR_2$ 、 $-N^+R_3$ （ $R$ は炭化水素基）、エポキシ基、 $-SH$ 、 $-CN$ などが挙げられ、これらの極性基の少なくとも 1 つ以上を共重合または付加反応で導入したものをを用いることができる。また、この極性基含有ポリウレタン系樹脂が  $OH$  基を有する場合、分岐  $OH$  基を有することが硬化性、耐久性の面から好ましく、1 分子当たり 2～40 個の分岐  $OH$  基を有することが好ましく、1 分子当たり 3～20 個有することがさらに

好ましい。また、このような極性基の量は $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モル/gであり、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モル/gである。

#### 【0044】

本発明で使用可能なポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を挙げることができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールNデスモジュールHL等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して2つ若しくはそれ以上の組み合わせで各層とも用いることができる。

#### 【0045】

結合剤の具体例としては、例えば、ユニオンカーバイト社製VAGH、VYH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKHJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製MPR-TA、MPR-TA5、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン社製MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR555、400X-110A、日本ポリウレタン社製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製パンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、バーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡社製バイロンUR8200、UR8300、UR-8700、RV

530、R.V.280、大日精化社製ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製MX5004、三洋化成社製サンプルンSP-150、旭化成社製サランF310、F210などを挙げることができる。

#### 【0046】

本発明の磁性層に用いられる結合剤の添加量は、強磁性微粉末100質量%に対して5～50質量%の範囲、好ましくは10～30質量%の範囲である。また、ポリウレタン樹脂を用いる場合はポリウレタン樹脂を2～20質量%、ポリイソシアネートを2～20質量%の範囲でこれらを組み合わせて用いることが好ましいが、例えば、微量の脱塩素によりヘッド腐食が起こる場合には、ポリウレタンのみまたはポリウレタンとイソシアネートのみを使用することも可能である。その他の樹脂として塩化ビニル系樹脂を用いる場合には5～30質量%の範囲であることが好ましい。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、破断伸びが $100 \sim 200\%$ 、破断応力は $0.49 \sim 98 \text{ MPa}$  ( $0.05 \sim 10 \text{ kg/mm}^2$ )、降伏点は $0.49 \sim 98 \text{ MPa}$  ( $0.05 \sim 10 \text{ kg/mm}^2$ ) が好ましい。

#### 【0047】

本発明で用いられる結合剤は、添加量、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは含有する樹脂の物理特性などを必要に応じて、磁性層と後述する中間層の間で変更することはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきであり、多層磁性層に関する公知技術を適用できる。例えば、各層で結合剤量を変更する場合、磁性層表面の擦傷を減らすためには磁性層の結合剤量を増量することが有効であり、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にするためには、非磁性層の結合剤量を多くして柔軟性を持たせることができる。

#### 【0048】

本発明における磁性層には、必要に応じて添加剤を加えることができる。添加剤としては、研磨剤、潤滑剤、分散剤・分散助剤、防黴剤、帯電防止剤、酸化防

止剤、溶剤、カーボンブラックなどを挙げることができる。

これら添加剤としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

二硫化モリブデン、二硫化タングステン、グラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコンオイル、極性基を持つシリコン、脂肪酸変性シリコン、フッ素含有シリコン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、ポリフェニルエーテル、フェニルホスホン酸、ベンジルホスホン酸基、フェネチルホスホン酸、 $\alpha$ -メチルベンジルホスホン酸、1-メチル-1-フェネチルホスホン酸、ジフェニルメチルホスホン酸、ビフェニルホスホン酸、ベンジルフエニルホスホン酸、 $\alpha$ -クミルホスホン酸、トルイルホスホン酸、キシリルホスホン酸、エチルフエニルホスホン酸、クメニルホスホン酸、プロピルフエニルホスホン酸、ブチルフエニルホスホン酸、ヘプチルフエニルホスホン酸、オクチルフエニルホスホン酸、ノニルフエニルホスホン酸等の芳香族環含有有機ホスホン酸およびそのアルカリ金属塩。

#### 【0049】

オクチルホスホン酸、2-エチルヘキシルホスホン酸、イソオクチルホスホン酸、イソノニルホスホン酸、イソデシルホスホン酸、イソウンデシルホスホン酸、イソドデシルホスホン酸、イソヘキサデシルホスホン酸、イソオクタデシルホスホン酸、イソエイコシルホスホン酸等のアルキルホスホン酸およびそのアルカリ金属塩、リン酸フェニル、リン酸ベンジル、リン酸フェネチル、リン酸 $\alpha$ -メチルベンジル、リン酸1-メチル-1-フェネチル、リン酸ジフェニルメチル、リン酸ビフェニル、リン酸ベンジルフエニル、リン酸 $\alpha$ -クミル、リン酸トルイル、リン酸キシリル、リン酸エチルフエニル、リン酸クメニル、リン酸プロピルフエニル、リン酸ブチルフエニル、リン酸ヘプチルフエニル、リン酸オクチルフエニル、リン酸ノニルフエニル等の芳香族リン酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、リン酸オクチル、リン酸2-エチルヘキシル、リン酸イソオクチル、リン酸イソノニル、リン酸イソデシル、リン酸イソウンデシル、リン酸イソドデシル、リン酸イソヘキサデシル、リン酸イソオクタデシル、リン酸イソエイコシル等のリン酸アルキルエステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキルスルホン酸エステルおよびそのアルカリ金属塩。



## 【0050】

・ フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、エルカ酸等の炭素数10～24の不飽和結合を含んでも分岐していてもよい塩基性脂肪酸およびこれらの金属塩、またはステアリン酸ブチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ラウリル酸ブチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリステアレート等の炭素数10～24の不飽和結合を含んでも分岐していてもよい塩基性脂肪酸と炭素数2～22の不飽和結合を含んでも分岐していてもよい1～6価アルコール、炭素数12～22の不飽和結合を含んでも分岐していてもよいアルコキシアルコールまたはアルキレンオキサイド重合物のモノアルキルエーテルのいずれか一つとからなるモノ脂肪酸エステル、ジ脂肪酸エステルまたは多価脂肪酸エステル、炭素数2～22の脂肪酸アミド、炭素数8～22の脂肪族アミンなど。

また、上記炭化水素基以外にもニトロ基およびF、Cl、Br、CF<sub>3</sub>、CCl<sub>3</sub>、CBr<sub>3</sub>等の含ハロゲン炭化水素等炭化水素基以外の基が置換したアルキル基、アリール基、アラルキル基を持つものでもよい。

## 【0051】

また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、硫酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸またはリン酸エステル類、アルキルベタイン型等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。

## 【0052】

上記分散剤、潤滑剤等は必ずしも純粋ではなく主成分以外に異性体、未反応物

、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれても構わない。これらの不純分は30質量%以下が好ましく、さらに好ましくは10質量%以下である。

これらの添加物の具体例としては、例えば、日本油脂社製：NAA-102、ヒマシ油硬化脂肪酸、NAA-42、カチオンSA、ナイミーンL-201、ノニオンE-208、アノンBF、アノンLG、竹本油脂社製：FAL-205、FAL-123、新日本理化社製：エヌジェルブOL、信越化学社製：TA-3、ライオンアーマー社製：アーマイドP、ライオン社製：デュオミンTDO、日清製油社製：BA-41G、三洋化成社製：プロファン2012E、ニューポールPE61、イオネットMS-400等が挙げられる。

#### 【0053】

本発明の磁性層で用いられる有機溶剤は、公知のものが使用できる。有機溶剤は、任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノールなどのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサンなどのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロルベンゼン等の塩素化炭化水素類、N，N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等を使用することができる。

#### 【0054】

これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。本発明で用いる有機溶媒は磁性層と中間層でその種類は同じであることが好ましい。その添加量は変えてもかまわない。中間層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性を上げる、具体的には磁性層溶剤

組成の算術平均値が中間層溶剤組成の算術平均値を下回らないことが肝要である。分散性を向上させるためにはある程度極性が強い方が好ましく、溶剤組成の内、誘電率が15以上の溶剤が50%以上含まれることが好ましい。また、溶解パラメータは8～11であることが好ましい。

#### 【0055】

本発明の磁性層で用いられるこれらの分散剤、潤滑剤、界面活性剤は磁性層および後述する中間層でその種類、量を必要に応じ使い分けることができる。例えば、無論ここに示した例のみに限られるものではないが、分散剤は極性基で吸着もしくは結合する性質を有しており、磁性層においては主に強磁性微粉末の表面に、また後述する中間層においては主に非磁性粉末の表面に前記の極性基で吸着もしくは結合し、一度吸着した有機リン化合物は金属あるいは金属化合物等の表面から脱着しがたいと推察される。したがって、本発明の強磁性微粉末表面あるいは後述する非磁性粉末表面は、アルキル基、芳香族基等で被覆されたような状態になるので、強磁性微粉末あるいは非磁性粉末の結合剤樹脂成分に対する親和性が向上し、さらに強磁性微粉末あるいは非磁性粉末の分散安定性も改善される。

#### 【0056】

また、潤滑剤としては遊離の状態で存在するため中間層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を非磁性層で多くして潤滑効果を向上させるなどが考えられる。また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性層あるいは中間層用塗布液の製造時のいずれの工程で添加してもよい。例えば、混練工程前に強磁性微粉末と混合する場合、強磁性微粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。

#### 【0057】

また、本発明における磁性層には、必要に応じてカーボンブラックを添加することができる。

磁性層で使用されるカーボンブラックは比表面積は $5 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は $10 \sim 400 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、好ましくは $30 \sim 200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ である。カーボンブラックの粒子径は $5 \sim 300 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \sim 200 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 100 \text{ nm}$ である。カーボンブラックのpHは $2 \sim 10$ 、含水率は $0.1 \sim 10\%$ 、タップ密度は $0.1 \sim 1 \text{ g}/\text{ml}$ が好ましい。

#### 【0058】

カーボンブラックの具体的な例としては、例えば、キャボット社製BLACK PEARLS 2000、1300、1000、900、905、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製#3950B、#3750B、#3250B、#3150B、#3050B、#2400B、#2300、#1000、#970B、#950、#900、#850B、#650B、#40、#30、#10B、MA-600、コロンビアカーボン社製CONDUCTEX SC、RAVEN8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、150、50、40、15、MT-P、アクゾー社製ケッチェンブラックECなどが挙げることができる。

#### 【0059】

また、カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用したり、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。

これらのカーボンブラックは単独または組み合わせて使用することができる。カーボンブラックを使用する場合、磁性体の質量に対して $0.1 \sim 30$ 質量%で用いることが好ましい。カーボンブラックは磁性層の帯電防止、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。したがって本発明で使用するこれらのカーボンブラックは、磁性層でその種類、量、組み合わせを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、PHなどの先に示した諸特性を基に目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。

#### 【0060】

### 3. 中間層

中間層に含まれる非磁性粉末は、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等の無機質化合物から選択することができる。

無機化合物としては、例えば $\alpha$ 化率90～100%の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、酸化錫、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどを単独または組合せて使用することができる。特に好ましいものは、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいものは二酸化チタンである。

#### 【0061】

これら非磁性粉末の平均粒径は0.005～2  $\mu\text{m}$ が好ましいが、必要に応じて平均粒径の異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましくは、非磁性粉末の平均粒径は0.01  $\mu\text{m}$ ～0.2  $\mu\text{m}$ である。

非磁性粉末のpHは6～9の間が特に好ましい。

非磁性粉末の比表面積は1～100  $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは5～50  $\text{m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは7～40  $\text{m}^2/\text{g}$ である。

非磁性粉末の結晶子サイズは0.01  $\mu\text{m}$ ～2  $\mu\text{m}$ が好ましい。

DBPを用いた吸油量は5～100  $\text{ml}/100\text{g}$ 、好ましくは10～80  $\text{ml}/100\text{g}$ 、更に好ましくは20～60  $\text{ml}/100\text{g}$ であることが適当である。

比重は1～12、好ましくは3～6である。

形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。

#### 【0062】

これらの非磁性粉末の表面には、表面処理によって $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ が存在することが好ましい。特に分散性に好ましいものは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ であり、更に好

ましいものは、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表層をシリカで処理する方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

#### 【0063】

中間層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である $R_s$ を下げる事ができるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。このためにはゴム用ファーネスブラック、ゴム用サーマルブラック、カラー用カーボンブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。カーボンブラックの比表面積は $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $150 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は $20 \sim 400 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、好ましくは $30 \sim 200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ であることが適当である。カーボンブラックの平均粒径は $5 \sim 80 \text{ nm}$  ( $\text{m}\mu$ )、好ましくは $10 \sim 50 \text{ nm}$  ( $\text{m}\mu$ )、更に好ましくは $10 \sim 40 \text{ nm}$  ( $\text{m}\mu$ )であることが適当である。カーボンブラックのpHは $2 \sim 10$ 、含水率は $0.1 \sim 10\%$ 、タップ密度は $0.1 \sim 1 \text{ g}/\text{ml}$ が好ましい。

#### 【0064】

本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としては、キャボット社製BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製#3050B、3150B、3250B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、コロンビアカーボン社製CONDUC TEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー社製ケッチェンブラックEC等が挙げられる。

#### 【0065】

中間層の結合剤、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

以上の材料により調製した非磁性塗料を非磁性支持体上に塗布して中間層を形成する。

#### 【0066】

#### 4. 非磁性支持体

本発明に用いることのできる非磁性支持体としては二軸延伸を行ったポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド、ポリベンズオキシダゾール等の公知のものが使用できる。好ましくはポリエチレンナフタレート、芳香族ポリアミドが挙げられる。これらの非磁性支持体はあらかじめコロナ放電、プラズマ処理、易接着処理、熱処理等を行っても良い。また本発明に用いることのできる非磁性支持体は、中心線平均表面粗さがカットオフ値0.25mmにおいて0.1~20nm、好ましくは1~10nmの範囲という優れた平滑性を有する表面であることが好ましい。また、これらの非磁性支持体は中心線平均表面粗さが小さいだけでなく、1μm以上の粗大突起がないことが好ましい。

#### 【0067】

#### 5. 層構成

本発明磁気記録媒体は、非磁性支持体上に下層（非磁性層又は磁性層）及び少なくとも一層の磁性層を有する重層構成である。最上層磁性層と少なくともそれに隣接する上層磁性層とを同時重層塗布することにより、最上層磁性層に含まれる本発明の結合剤がマイグレーション等により上層磁性層に拡散し、実質的に最上層磁性層以外の上層磁性層にも本発明の結合剤が含まれることになる。この効果は、特に上層磁性層として薄層磁性層を用いた場合に顕著である。

上層磁性層が単層の場合、その厚さは0.05~1.0μm、好ましくは0.05~0.5μmであることが適当である。最上層磁性層の厚さが上記範囲内であると、平滑性及び力学強度の高い磁性層を得ることができる。

また、上層磁性層が複数の磁性層からなる場合、最上層に位置する磁性層の厚さは0.05~1.0μm、好ましくは0.05~0.5μmであることが適当であり、上層磁性層全体の厚さは1.0~2.5μm、好ましくは1.0~1.5μmであることが適当である。磁性層の層構成が前記範囲であることにより、

平滑性及び力学強度の高い磁性層を得ることができる。

・【0068】

本発明の磁気記録媒体の製造方法は例えば、走行下にある非磁性支持体の表面に下層用の塗布液を塗布した後に、あるいは同時に磁性塗料を塗布し、磁性層の乾燥後の層厚が上記好ましい磁性層厚になるように塗布し、下層の乾燥後の厚さが $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ となるように、より好ましくは $1.0 \sim 1.5 \mu\text{m}$ となるように塗布することが適当である。

【0069】

上記磁性塗料を塗布する塗布機としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート、スピンコート等が利用できる。これらについては例えば株式会社総合技術センター発行の「最新コーティング技術」（昭和58年5月31日）を参考にすることができる。

【0070】

本発明の磁気記録媒体を塗布する装置、方法の例として以下のものを提案できる。

(1) 磁性塗料の塗布で一般的に適用されるグラビア、ロール、ブレード、エクストルージョン等の塗布装置により、まず下層を塗布し、下層が未乾燥の状態のうちに特公平1-46186号公報、特開昭60-238179号公報、特開平2-265672号公報等の開示されているような支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により、上層を塗布する。

(2) 特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報、特開平2-265672号公報の開示されているような塗布液通液スリットを2個有する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する。

(3) 特開平2-174965号公報の開示されているようなバックアップロール付きのエクストルージョン塗布装置により、上下層をほぼ同時に塗布する。

【0071】

本発明で用いる非磁性支持体の磁性塗料が塗布されていない面にバック層（バ



ッキン層)が設けられていてもよい。通常バック層は、非磁性支持体の磁性塗料が塗布されていない面に、研磨材、帯電防止剤などの粒状成分と結合剤とを有機溶剤に分散したバック層形成塗料を塗布して設けられた層である。なお、非磁性支持体の磁性塗料及びバックコート層形成塗料の塗布面に接着剤層が設けられていてもよい。塗布された磁性塗料の塗布層は、磁性塗料の塗布層中に含まれる強磁性微粉末を磁場配向処理を施した後に乾燥される。

#### 【0072】

このようにして乾燥された後、塗布層に表面平滑化処理を施すことが好ましい。表面平滑化処理には、たとえばスーパーカレンダーロールなどが利用される。表面平滑化処理を行うことにより、乾燥時の溶剤の除去によって生じた空孔が消滅し磁性層中の強磁性微粉末の充填率が向上するので、電磁変換特性の高い磁気記録媒体を得ることができる。カレンダー処理ロールとしてはエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等の耐熱性プラスチックロールを使用する。また金属ロールで処理することもできる。好ましくは金属ロールで処理することが適当である。

#### 【0073】

本発明の磁気記録媒体は、磁性層の表面の中心線平均粗さが、カットオフ値0.25mmにおいて0.1~4nm、好ましくは1~3nmの範囲という極めて優れた平滑性を有する表面であることが好ましい。その方法として、例えば上述したように特定の強磁性微粉末と結合剤を選んで形成した磁性層を上記カレンダー処理を施すことにより行われる。得られた磁気記録媒体は、裁断機などを使用して所望の大きさに裁断して使用することができる。

#### 【0074】

##### 【実施例】

以下、本発明を具体的に実施例に基づき説明するが、本発明はこれに限定されて解釈されるべきものではない。なお、以下の「部」とは「重量部」のことである。

##### (実施例1)

##### 磁性層塗布液の調整

強磁性合金粉末（組成：Fe 89 at m%、Co 5 at m%、Y 6 at m%、Hc 2000 Oe、結晶子サイズ15 nm、BET比表面積59 m<sup>2</sup>/g、長軸径0.04 μm、針状比7、σs150 emu/g）100部をオープニーターで10分間粉碎し、次いでSO<sub>3</sub>Na含有ポリウレタン溶液（固形分30%、SO<sub>3</sub>Na含量70 μeq/g、重量平均分子量8万）を10部（固形分）加え、更にシクロヘキサノン30部を加えて60分間混練した。

次いで、

研磨剤（Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粒子サイズ0.3 μm）	2部
---	----

カーボンブラック（粒子サイズ 40 μm）	2部
-----------------------	----

メチルエチルケトン／トルエン＝1／1	200部
--------------------	------

を加えてサンドミルで120分間分散した。これに、

ブチルステアレート	2部
-----------	----

ステアリン酸	1部
--------	----

メチルエチルケトン	50部
-----------	-----

を加え、さらに20分間攪拌混合したあと、1 μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、磁性塗料を調製した。

#### 【0075】

次いで表1に示した組成比の放射線硬化性化合物を30重量%溶液（MEK溶液）に調整したものを乾燥後の厚さが0.5 μmになるようにコイルバーを用いて厚さ7 μm、中心平均表面粗さRa6.2 nmのポリエチレンテレフタレート支持体の表面に塗布したのち乾燥させ、塗膜表面に加速電圧150 KVの電子線を吸収線量が5 Mradになるように照射し硬化させた。

その後、放射線硬化層の上に磁性塗料を乾燥後の厚みが0.5 μmになるように、リバースロールを用いて同時重層塗布した。磁性塗料が未乾燥の状態で5000 GaussのCo磁石と4000 Gaussのソレノイド磁石で磁場配向を行ない、溶剤を乾燥したものを金属ローラー金属ローラー金属ローラー金属ローラー金属ローラー金属ローラー金属ローラーの組み合わせによるカレンダー処理を（速度100 m/min、線圧300 kg/cm、温度90℃）で行なった後1/2インチ幅にスリットし、実施例1の磁気テープを得た。

【0076】

・(実施例 2 ～ 11 及び比較例 1 ～ 7)

放射線硬化性化合物を表 1 に示したものをを用いた以外は実施例 1 と同様に磁気テープを作成した。

【0077】

(実施例 12)

中間層用非磁性塗布液の調整

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (平均粒径 0.15  $\mu$ m、S<sub>BET</sub> 52 m<sup>2</sup>/g、表面処理 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、pH 6.5 ～ 8.0) 100 部をオープンニーダーで 10 分間粉碎し、次いで SO<sub>3</sub>Na 含有ポリウレタン溶液 (固形分 30%、SO<sub>3</sub>Na 含量 70  $\mu$ eq/g、重量平均分子量 8 万) 15 部 (固形分) を加え、更にシクロヘキサノンを 30 部を加えて 60 分間混練した。

次いで、

メチルエチルケトン/シクロヘキサノン = 6/4 200 部を加えてサンドミルで 120 分間分散した。これに、

ブチルステアレート	2 部
ステアリン酸	1 部
メチルエチルケトン	50 部

を加え、さらに 20 分間攪拌混合したあと、1  $\mu$ m の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、中間層用塗料を調製した。

【0078】

次いで表 1 に示した放射線硬化性化合物を 30 重量%溶液 (MEK 溶液) に調整したものを乾燥後の厚さが 0.5  $\mu$ m になるようにコイルバーを用いて厚さ 7  $\mu$ m、中心平均表面粗さ Ra 6.2 nm のポリエチレンテレフタレート支持体の表面に塗布したのち乾燥させ、塗膜表面に加速電圧 150 KV の電子線を吸収線量が 5 Mrad になるように照射し硬化させた。

その後、放射線硬化層の上に非磁性塗料を、さらにその上に磁性塗料を乾燥後の厚みがそれぞれ 1.5  $\mu$ m、0.1  $\mu$ m になるように、リバースロールを用いて同時重層塗布した。磁性塗料が未乾燥の状態では 5000 ガウスの Co 磁石と 4

0.0ガウスのソレノイド磁石で磁場配向を行ない、溶剤を乾燥したものを金属ロールー金属ロールー金属ロールー金属ロールー金属ロールー金属ロールー金属ロールの組み合わせによるカレンダー処理を（速度100m/min、線圧300kg/cm、温度90°C）で行なった後1/2インチ幅にスリットし、実施例12の磁気テープを得た。

**【0079】**

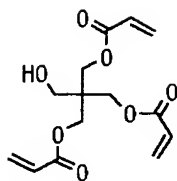
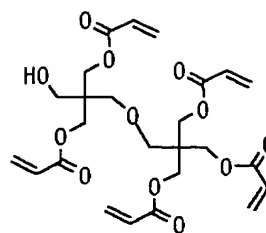
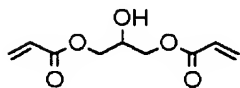
（実施例13および比較例8、9）

実施例12において、放射線硬化性化合物を表1に示したように代えた以外は、実施例12と同様にして磁気テープを作製した。

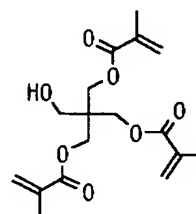
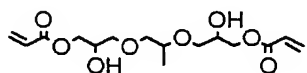
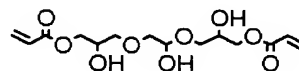
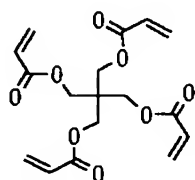
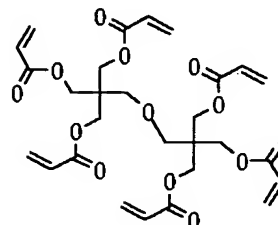
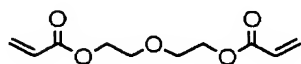
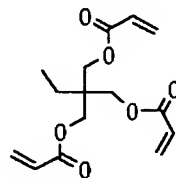
実施例1～13、比較例1～9で用いた放射線硬化性化合物を化1及び化2に示す。

**【0080】**

【化 1】

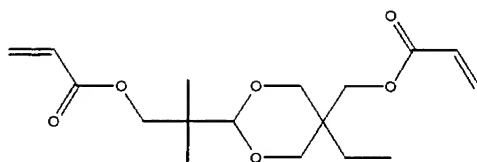
化合物A：ペンタエリスリトール  
トリアクリレート化合物B：ジペンタエリスリトール  
ペンタアクリレート

化合物C：グリセリンジアクリレート

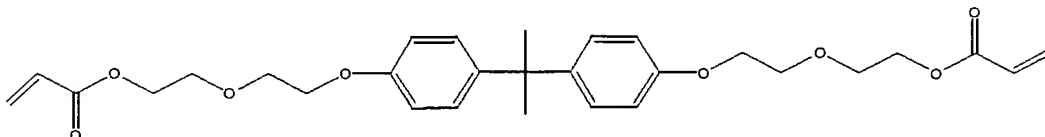
化合物D：ペンタエリスリトール  
トリメタクリレート化合物E：プロピレングリコールのジグリ  
シジルエーテルジアクリレート化合物F：グリセリンのジグリシジル  
エーテルジアクリレート化合物G：ペンタエリスリトール  
テトラアクリレート化合物H：ジペンタエリスリトール  
ヘキサアクリレート化合物I：ジエチレングリコール  
ジアクリレート化合物J：トリメチロールプロパン  
トリアクリレート

【0081】

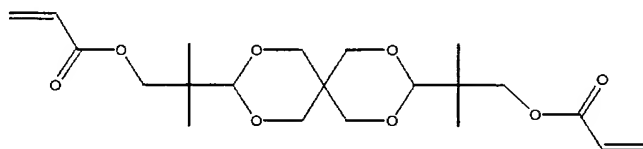
【化2】



化合物K: 5-エチル-2-(2-ヒドロキシ-1, 1'-ジメチルエチル)-5-(ヒドロキシメチル)-1, 3-ジオキサシジアクリレート



化合物L: ビスフェノールAエチレンオキサイド4モル付加物ジアクリレート



化合物M: 3, 9-ビス(1, 1'-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカンジアクリレート

【0082】

(測定方法)

(1) 微小突起数

Digital Instrument社製Nanoscope III (AFM: 原子間力顕微鏡) を用い、稜角 $70^\circ$ の四角錐のSiN探針を使って $10\mu\text{m}$ 平方( $100(\mu\text{m})^2$ )中の微小突起高さ $20\text{nm}$ まで $5\text{nm}$ ごとに突起数を測定した。

(2) 電磁変換特性

記録ヘッド(MIGギャップ $0.15\mu\text{m}$ 、 $1.8\text{T}$ )と再生用MRヘッドをドラムテスターにとりつけて測定した。

ヘッドとメディアの相対速度 $1\sim 3\text{m}/\text{min}$ 、面記録密度 $0.57\text{Gbit}/\text{inch}^2$ で測定した時の再生出力を測定し比較例1を $0\text{dB}$ とした相対値で示した。

(3) 密着性

磁性層面に粘着テープを貼り付け 1 8 0 度剥離させ、磁性層が剥離しなかったものを優秀とし、磁性層が剥離するが試料に磁性層が残っているものを良好、試料に磁性層が残っていないものを不良とした。

(4) 繰り返し走行性

5 0 ℃ 2 0 % R H 環境下で磁性層面を S U S 4 2 0 部材に接触させて荷重 5 0 g をかけ、2 m m / s e c で繰り返し 8 0 0 パスまで行ったのちの部材及び磁性層表面を微分干渉光学顕微鏡で観察し、以下のランクで評価した。

優秀：磁性層にキズが全くみられず、部材への磁性層の付着がない。

良好：磁性層にキズが見られるが、部材への磁性層の付着はない。

不良：磁性層にキズが見られ、部材への磁性層の付着がある。

(5) 粘着故障

放射線硬化層を塗布したのち、パスロールへの粘着性を目視で判定した。

パスロールにはりついたものを故障あり、パスロールにはりつかなかったものを故障なしとした。

測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

【表 1】

	放射線硬化層の 放射線硬化性化合物	10～20nm 突起数(個)	電磁変換 特性(dB)	密着性	繰り返し走 行耐久性	粘着 故障
実施例1	化合物Aのみ	7	1.5	優秀	優秀	なし
実施例2	化合物B／化合物K=40／60	700	0.7	優秀	優秀	なし
実施例3	化合物C／化合物K=40／60	50	1.1	優秀	優秀	なし
実施例4	化合物D／化合物K=40／60	15	1.3	優秀	優秀	なし
実施例5	化合物E／化合物K=40／60	150	0.8	優秀	優秀	なし
実施例6	化合物F／化合物K=40／60	350	1.0	優秀	優秀	なし
実施例7	化合物A／化合物K=40／60	25	1.0	優秀	優秀	なし
実施例8	化合物A／化合物L=40／60	30	1.1	優秀	優秀	なし
実施例9	化合物A／化合物M=40／60	15	1.3	優秀	優秀	なし
実施例10	化合物A／化合物K=20／80	10	1.5	優秀	優秀	なし
実施例11	化合物A／化合物K=60／40	150	0.7	優秀	優秀	なし
実施例12	化合物Aのみ	5	1.5	優秀	優秀	なし
実施例13	化合物A／化合物K=40／60	10	1.2	優秀	優秀	なし
比較例1	化合物Gのみ	1300	0.0	不良	不良	なし
比較例2	化合物H／化合物K=40／60	1200	0.1	不良	不良	なし
比較例3	化合物I／化合物K=40／60	560	1.0	良好	良好	あり
比較例4	化合物J／化合物K=40／60	1100	0.2	不良	不良	なし
比較例5	化合物G／化合物K=40／60	1100	0.1	不良	不良	なし
比較例6	化合物G／化合物L=40／60	1150	0.1	良好	良好	あり
比較例7	化合物G／化合物M=40／60	1200	0.2	不良	不良	なし
比較例8	化合物Gのみ	1250	0.1	不良	不良	なし
比較例9	化合物G／化合物K=40／60	1100	0.0	不良	不良	なし

組成比は重量比で示した。

【0084】

【発明の効果】



本発明によれば、走行耐久性、塗膜平滑性、電磁変換特性および長期保存性に優れる磁気記録媒体を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 走行耐久性、塗膜平滑性、電磁変換特性および長期保存性に優れた磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 非磁性支持体上に、放射線硬化性化合物を塗設した後放射線照射により硬化させた放射線硬化層、および、強磁性微粉末を結合剤に分散した磁性層をこの順に設けた磁気記録媒体において、上記放射線硬化性化合物はその分子中に水酸基および放射線硬化性官能基を持ち、かつ、原子間力顕微鏡（AFM）により測定される高さが10～20nmである磁性層表面微小突起が5～1,000個/100（ $\mu\text{m}$ ）<sup>2</sup>であることを特徴とする磁気記録媒体。放射線硬化層と磁性層の間に、非磁性粉末を結合剤に分散した中間層を設けてもよい。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 3 4 3 4
受付番号	5 0 3 0 0 4 8 4 0 3 0
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0 0 9 7
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月25日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 8 3 4 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社